Ueber Producte

welche bei der trockenen Destillation

der Terpenylsäure

entstehen.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg im Breisgau

von

CARL AMTHOR

aus Gotha.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1880.

Durch die 1863 von Frankland begonnenen und durch Frankland und Duppa fortgesetzten schönen Untersuchungen über die synthetische Darstellung von Oxysäuren, wurde sowohl eine typische synthetische Darstellungmethode einer Reihe von Oxysäuren ermittelt, anderseits aber auch ein tieferes Verständniss der Constitution der Säuren aus der Milchsäuerreihe angebahnt.

Frankland stellte zuerst die Leucinsäure dar[1],

$$C^6H^{12}O^3 = C \begin{cases} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ COH \\ COOH \end{cases}$$

indem er Zinkäthyl, oxalsauren Aethyläther und Wasser auf einander einwirken liess und den erhaltenen leucinsauren Aethyläther mit Barythydrat verseifte. Er erhielt die Säure sehr schön krystallisirt. In einer Reihe von Arbeiten stellten Frankland und Duppa noch folgende Oxysäuren auf ähnliche Weise dar:

Dimethoxalsäure $C^4\ H^8\ O^3$.[2] Schön krystallisirt, Schmelzpunkt 75°,7, Siedepunkt 212° ohne Zersetzung. Durch

[1] Ann. 126, S. 109.

[2] Ann. 133, S. 80.

Einwirkung von granulirtem Zink auf eine Mischung ven Jodmethyl und oxalsaurem Methyläther und Zersetzen des Produktes mit Wasser dargestellt.

Diæthoxalsäure $C^6 H^{12} O^3$,[1] Isomer mit Leucinsäure, erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl und oxalsaurem Aethyl auf granulirtes Zink und Verseifen des Aethers mit Barythydrat; krystallisirt prachtvoll; Schmelzpunkt 74°,5.

Aethomethoxalsäure $C^5 H^{10} O^3$.[2] Durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl auf oxalsaures Aethyl und granulirtes Zink. Prächtig sternförmig krystallisirte Gruppen; Schmelzpunkt 63°, Siedepunkt 165°,5.

Durch Einwirkung von oxalsaurem Aethyl auf Amyljodür und granulirtes Zink erhielten sie nach Trennung der entstandenen Aether und Verseifung derselben 3 verschiedene Säuren[3]:

a) Amylhydroxalsäure $C^7 H^{14} O^3$, als dickflüssiges Oel, von dem eine schön krystallisirte Isomere aus dem Zinksalz im Kolben erhalten wurde.

b) Aethylirte Amylhydroxalsäure $C^9 H^{18} O^3$, dickes allmählich krystallisirendes Oel.

c) Diamyloxalsäure $C^{12} H^{24} O^3$, aus Alkohol schön krystallisirt, Schmelzpunkt 122°.

Ausserdem erhielten sie aber noch bei der Einwirkung von oxalsaurem Aethyl auf Amyljodür und granulirtes Zink ein capronsaures Amyl vom Siedepunkt 215-220°, welches sie mit alkoholischem Kali verseiften und eine ölige Säure erhielten von dem charakteristischen Geruch der Capronsäure, die auch nach der Elementaranalyse und der Analyse des Silbersalzes sich als eine Capronsäure erwies. Die

[1] Ann. 135, S. 25.

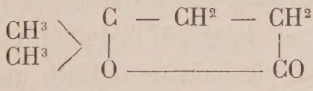
[2] Ann. 135, S. 36.

[3] Ann. 142, S. 1.

Bildung dieser Capronsäure erklärten Frankland und Duppa dadurch, dass sich das Molekül des oxalsauren Amyls in die 2 in seine Zusammensetzung eingehenden Atome Amyloxatyl (Oxatyl=Carboxyl) spaltet, welche sich dann mit Amyl zu capronsaurem Amyl vereinigen. Die oben von Frankland und Duppa entdeckten Oxysäuren leiten sich von Oxalsäure ab, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 2 Atome monovalenter Alkoholradikale ersetzt wurden.

Neuerdings wurde nun im Fittig'schen Laboratorium eine andere Reihe von mit den Frankland'schen isomeren, aber jedenfalls ganz anders constituirten Oxysäuren entdeckt, welche aber bis jetzt nur in ihren Salzen erhalten werden konnten, da sie sich beim Freiwerden in Wasser und innere Anhydrite, die «Lactone» spalten.

Fittig und J. Bredt entdeckten das Lacton der Isocapronsäure[1] im Destillationsprodukt der Terebinsäure neben der Brenzterebinsäure, welche selbst wieder durch Bromwasserstoff und Wasser in dasselbe, bei 207° siedende Lacton umgewandelt wird. Julius Bredt oxydirte Isocapronsäure[2] mit übermangansaurem Kali und bekam nach dem Ansäuren durch Destillation mit Wasserdämpfen obiges Lacton, für das er wegen seiner Bildungsweise die Formel



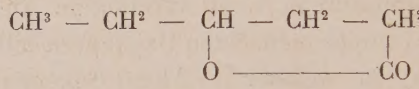
aufstellt. Er betrachtet die Lactone als den Phtaliden der aromatischen Reihe entsprechend, indem sie sich von der Bernsteinsäure, wie jene von der Phtalsäure ableiten.

Das zweite der bekannten Lactone, das Lacton der nor-

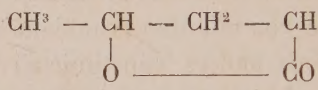
[1] Ann. 200, S. 58.

[2] Berl. Ber. Bd. 13, S. 748.

malen Capronsäure wurde von Fittig dargestellt[1] durch Kochen von Bromcapronsäure aus Hydrosorbinsäure mit Wasser; Siedepunkt 220°. Es ist nach ihm wahrscheinlich constituirt



Das Lacton der normalen Valeriansäure



stellte Messerschmidt dar[2] aus dem Bromwasserstoffadditionsprodukt von Zeidler's Allylessigsäure durch Kochen mit Wasser, Siedepunkt 206-207°. Messerschmidt kommt zu dem Schluss, dass allemal dann eine Lactonbildung erfolgt, wenn die Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in der γ Stellung steht.

Angesichts obiger Entdeckungen rief die 1876 von Krafft begonnene[3] Arbeit über die Teracrylsäure $C^7 H^{12} O^2$, die nächste Homologe der Brenzterebinsäure, ein vermehrtes Interesse wach, und ich nahm desshalb die Krafft'sche Arbeit wieder auf. Zu dem Zwecke musste ich mir erst eine grössere Quantität Terpenylsäure $C^8 H^{12} O^4$ rein darstellen und zwar auf folgende Weise: Terpentinöl wird mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt unter Beobachtung des folgenden Verhältnisses: 100,0 Terpentinöl, 800,0 saures chromsaures Kali, 1000,0 rohe Schwefelsäure, 4 Liter Wasser, unter welcher Bedingung die Oxydation ruhig verläuft, während bei stär-

[1] Berl. Ber. Bd. 13, S. 953.

[2] Berl. Ber. Bd. 13, S. 953. Inaug. Diss. Strassb. 1880.

[3] Inaug. Diss. Zürich 1876.

kerer Conzentration eine heftige Reaktion eintritt und beträchtliche Mengen Flüssigkeit aus dem Kühlerrohr herausgeschleudert werden.

Man kocht am Rückflusskühler, bis die Flüssigkeit grün geworden ist, worauf man durch ein Tuch giesst, um die entstandenen harzartigen grünen Produkte zurükzuhalten, die mit Wasser gewaschen, getrocknet und behufs späterer Untersuchung bei Seite gestellt wurden. Man dampft nun die Flüssigkeit bis zur Hälfte ein und schüttelt 5-6 mal tüchtig mit Aether aus. Die ätherischen, gelb bis braun gefärbten Auszüge stellt man 2 Tage bei Seite, während welcher Zeit sich die braunen Schmieren am Boden des Gefässes absetzen, so dass die ätherische Lörung klar und nur durch aufgelöste Chromverbindungen schwach grünlich gefärbt ist. Geringe Mengen Chromverbindungen hielten die ätherischen Auszüge selbst dann noch in Lösung, als ich sie 6 Wochen in strengster Winterkälte bei Seite gestellt hatte. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine grünliche, dickflüssige Masse, hauptsächlich bestehend aus Terpenylsäure, Terebinsäure, Essigsäure, Terephtalsäure und einer syrupartigen Säure. Man verdünnt mit Wasser und erhitzt unter Ersetzung des verdampften Wassers auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Der Rückstand wird am Besten durch Uebergiessen mit Natronlauge und Erhitzen in das Natriumsalz verwandelt, filtrirt, angesäuert und mit Aether geschüttelt, wobei alles Chrom und die grösste Menge Terephtalsäure zurückbleibt. Nach Abdestilliren des Aethers verdünnt man mit viel Wasser und setzt an einen kühlen Ort; es krystallisirt die meiste Terebinsäure heraus, welche letztere sich zwar schwer in kaltem Wasser und noch schwerer in Aether löst, aber viel leichter löslich ist in diesen Flüssigkeiten,

welche Terpenylsäure enthalten. Nach dem Abfiltriren verdampft man auf ein geringeres Volumen und lässt im Eisschrank stehen, so lange noch etwas herauskrystallisirt. Die Krystallmasse trennt man von der Mutterlauge (welche eine von Fittig[1] und Krafft[2] erwähnte, im reinen Zustande schön krystallisirende Säure enthalten) durch Abpressen, löst nochmals in Wasser und lässt zur gänzlichen Entfernung der Mutterlauge wieder krystallisiren. Die Krystalle trocknet man im Exsikkator oder bei + 40° im Luftbade, zerreibt dann und schüttelt mit ungenügenden Mengen Aether, welcher die Terpenylsäure leicht, die Terebinsäure sehr schwer aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verdünnt man mit Wasser, lässt krystallisiren und wiederholt die ganze Operation ungefähr 6-8 mal, um die Terpenylsäure gänzlich von der Terebinsäure zu befreien. Man kann übrigens schon mit blossem Auge die grossen, triclinen, mehr fettglänzenden Krystalle der Terpenylsäure von den kleinen, grabsteinförmigen, stark glänzenden Krystallen der Terebinsäure unterscheiden. Lässt man die Krystalle noch verwittern, so ist kein Irrthum mehr möglich, denn während die Terpenylsäure 1 Mol. Wasser verliert und undurchsichtig wird, verwittern die Krystalle der Terebinsäure nicht und lassen sich sofort auch zwischen viel Terpenylsäure erkennen. Man erhält so aus Terpentinöl 6-7 % reine Terpenylsäure. Ich oxydirte im Ganzen, um die zu meiner Arbeit nöthige Menge zu erhalten, 15 Kilo Terpentinöl, wozu ich 120 Kilo saures chromsaures Kali und 150 Kilo rohe Schwefelsäure verbrauchte.

Die Terpenylsäure wurde von Hempel entdeckt[3]. Sie

[1] Berl. Ber. Bd. 10, S. 521.

[2] Krafft, Inaug. Diss. Zürich 1876.

[3] Carl Hempel, Ann. Bd. 180 S. 82.

ist leicht löslich in Aether, Alkohol und und Wasser von gewöhnlicher Temperatur, viel schwerer aber in eiskaltem Wasser und kann desshalb aus letzterem in grossen Krystallen erhalten werden. Dieselben enthalten 1 Mol. H^2O, schmelzen bei 57°,5-58°,5, verlieren aber leicht an der Luft, über Schwefelsäure oder durch Erwärmen ihr 1 Mol. Wasser und schmelzen dann wasserfrei bei 89°.

Die Terpenylsäure muss als lactidartiges inneres Anhydrit der 2 basischen Diaterpenylsäure $C^8H^{14}O^5$ (welche man aber nicht in freiem Zustande kennt) aufgefasst werden, da sie mit kohlensaurem Baryum das saure Salz [1] von der Formel $(C^8H^{11}O^4)^2Ba$, mit Barythydrat das neutrale Salz von der Formel $C^8H^{12}BaO^5$ liefert [2].

Um nochmals die Existenz der diaterpenylsauren Salze zu bestätigen [3], stellte ich das diaterpenylsaure Barym $C^8H^{12}BaO^5$ dar, auf folgende Weise: 5 Grm. Terpenylsäure wurden in überschüssigem heissem Barytwasser gelöst, in die kochende Lösung längere Zeit Kohlensäure geleitet, abfiltrirt, zur Trockne verdampft, wieder in destillirtem Wasser gelöst und das Eindampfen und Auflösen mehrmals wiederholt, um allen kohlensauren Baryt zu entfernen. Die neutrale Lösung scheidet beim Kochen compakte perlmutterglänzende Krystalle aus, welche sich beim Erkalten wieder lösen. Das diaterpenylsaure Baryum löst sich also leichter in kaltem, wie in kochendem Wasser. Zur Krystallwasserbestimmung konnte ich erst bei 150° constantes Gewicht erhalten; ich fand 1 1/2 Mol. H^2O, während Krafft 1 Mol. H^2O angibt; er hatte bei 130° getrocknet.

[1] Hempel, Ann. Bd. 180, 82.

[2] Krafft, Inaug. Diss. Zürich 1876.

[3] Vergl. Krafft, Berl. Ber. X, 1660, 1740.

0,3643 = 8, 11 % H^2O = 0,0295 H^2O = 1 $\frac{1}{2}$ Mol.
= 0,2595 $BaSO^4$ = 0,1526 Ba = 41,89 % Ba

Krystallwasserbestimmung.

Berechnet für diaterpenylsaures Baryum :
+ 1 $\frac{1}{2}$ Mol. H^2O = 7,67 % H^2O
Gefunden = 8,11 % H^2O

Baryumbestimmung.

Berechnet für wasserfreies Salz = 42,15 % Ba
Gefunden = 41,89 % Ba

Die Formel des diaterpenylsauren Baryums ist also

C^8H^{12} Ba O^5 + 1 $\frac{1}{2}$ H^2O

und hiernach die frühere Angabe Krafft's zu berichtigen.

Es wurde nun zur trocknen Destillation der Terpenylsäure geschritten und zuerst ermittelt, unter welchen Bedingungen die meiste Ausbeute an Teracrylsäure erhalten wird, da die Destillation hier durchaus nicht so glatt verläuft, wie bei der homologen Terebinsäure. Am Besten verfährt man so, dass man die Terpenylsäure im Luftbade bei 40° möglichst entwässert und dann nicht mehr wie 20 Grm. auf einmal destillirt. Beim Vergleichen der langsamen und der raschen trocknen Destillation stellte sich heraus, dass nach ersterem Verfahren etwa 30 % Teracrylsäure mehr erhalten wurden.

Zuerst destilliren farblose Tropfen, denen aber bald gelbgefärbte folgen, während sich die Flüssigkeit im Destillationskölbchen immer dunkler färbt. Es werden etwa 40 % der angewendeten Terpenylsäure als Destillat erhalten, während 12-15 % eines kohlig-theerartigen Rückstandes in der Retorte zurückbleiben.

Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt, das abgeschiedene indifferente Oel abgehoben, die Salzlösung mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Ab-

destilliren desselben zurückbleibende Oel mit dem ersteren vereinigt.

Die durch Erwärmen vom Aether befreite Lösung des teracrylsauren Kaliums wird mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt, bis nichts Saures mehr übergeht. Die ersten Tropfen gehen milchig, die späteren hell über. Da die Teracrylsäure in Wasser nicht leicht löslich ist, so scheiden sich in der Kälte Tropfen derselben an der Oberfläche ab und die Flüssigkeit wird klar.

Der Rückstand im Destillationskolben wurde zur Wiedergewinnung der unzersetzt übergegangenen Terpenylsäure mehrmals mit Aether geschüttelt und nach dem Abdestilliren desselben und Verdünnen mit Wasser zum Krystallisiren bei Seite gestellt. In der Mutterlauge bleibt eine nicht unbeträchtliche Menge einer syrupartigen, braunen Säure, die auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte; sie ist vielleicht eine Isomere der Teracrylsäure.

Einmal erhielt ich bei diesem Verfahren Krystalle von Terpenylsäure zurück, welche den richtigen Schmelzpunkt besassen, aber aus büschelig vereinigten, und kreuzweis übereinander gelegten Spiessen bestanden, welche beim Umkrystallisiren wieder in die gewöhnliche Krystallform der Terpenylsäure übergingen. Die Terpenylsäure scheint also dimorph zu sein.

Es wurde nun zunächst durch Digeriren des obigen, die Teracrylsäure enthaltenden, wässerigen Destillates mit kohlensaurem Kalk das teracrylsaure Calcium dargestellt. Dasselbe ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es verwittert ausserordentlich leicht, wesshalb anfänglich, da das Salz einige Tage an der Luft lag, die Wasserbestimmung zu niedrig ausfiel. Das Salz wurde bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,2719 gaben 0,0627 H^2O = 23,08 % = 5 Mol. und 0,1281 Ca SO^4 = 13,87 % Ca

0,2633 gaben 0,1200 Ca SO^4 = 13,42 % Ca 0,0610 H^2O = 23,17 % = 5 Mol.

Calciumbestimmung.

Gefunden.	Berechnet.
13,87 % Ca	13,6 % Ca
13,42 % Ca	

Wasserbestimmung.

Gefunden.	Berechnet.
23,08 % H^2O	23,43 % H^2O
23,17 % H^2O	

Die Formel des teracrylsauren Calciums ist also

$$\left.\begin{matrix} C^7H^{11}O^2 \\ C^7H^{11}O^2 \end{matrix}\right\rangle Ca + 5\ (H^2O).$$

Die Angaben Krafft's[1] kann ich also bestätigen.

Das bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure erhaltene indifferente Oel (s. oben) wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, durch ein feuchtes Filter gegossen, auf welchem ölige, braune, im Wasser unlösliche Tropfen (etwa 2,5 % der angewandten Terpenylsäure, 6 % des bei der trocknen Destillation erhaltenen Destillates) zurückblieben, welche mit kohlensaurem Kali getrocknet einstweilen bei Seite gestellt wurden.

Das Filtrat wurde mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, das Destillat viermal mit Aether geschüttelt, derselbe abdestillirt, die zurückbleibende Flüssigkeit zur Entfernung des Wassers einige Tage über scharf geglühtem kohlensaurem Kali getrocknet und dann destillirt. Die bei weitem grösste Menge (5 % der angewandten Terpenylsäure, 12,5 % des trocknen Destillates) ging bei 202-204° C. über (Quecksilber ganz in Dampf).

[1] Krafft, Berl. Ber. X, 522.

5 Grm. der Flüssigkeit wurden einige Stunden mit Barytwasser am aufsteigenden Kühler gekocht; hierauf wurde durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Flüssigkeit der überschüssige Baryt entfernt, filtrirt und die neutrale Lösung auf dem Dampfbade verdunstet. Beim Kochen scheiden sich grössere Mengen basischer Verbindungen ab, wesshalb man immer auf dem Dampfbad operiren muss. Es hinterbleibt eine gelbliche, gummiartige Masse, welche im Exsikkator über Schwefelsäure spröde uud zerreiblich wird. Dieselbe wurde in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst, schnell filtrirt und im Exsikkator der freiwilligen Verdunstung überlassen; es schieden sich schon beim Erkalten gelblich-weisse, undeutlich körnig krystallinische oder warzenförmige, sehr hygroskopische Krystalle ab. Die Baryumbestimmung der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0,2861 des Barymsalzes gaben 0,1560 Ba SO^4 = 32,11 % Ba.

Der Baryumgehalt stimmt also genau für die Formel des Baryumsalzes einer Oxyheptylsäure:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^{13}O^3 \\ C^7H^{13}O^3 \end{matrix}\right\rangle Ba$$

Berechnet.	Gefunden.
32,084 % Ba	32,11 % Ba

Das Salz wurde nun in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt, derselbe abdestillirt und das zurückbleibende Oel über kohlensaurem Kali getrocknet. Beim Destilliren ging wieder der grösste Theil bei 202-204° C. über (Quecksilber ganz in Dampf). Es lieferten bei der Elementaranalyse

0,2217 = 0,532 CO^2 = 65,47 % C und 0,1809 H^2O = 9,07 % H

0,2411 = 0,5782 CO^2 = 65,41 % C und 0,2025 H^2O = 9,39 % H

Berechnet.	Gefunden.	
C 65,62 %	C 65,47 %	65,41 %
H 9,37 %	H 9,07 %	9,39 %

Die Zahlen führen zu der Formel $C_7H_{12}O_2$

Die Flüssigkeit ist also ein Lacton von der Formel $C^7H^{12}O^2$.[1] Dasselbe ist leichter wie Wasser, vom spec. Gewicht 0,9818 bei + 4° C., farblos, von eigenthümlich ätherartigem Geruch, leicht entzündbar, leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Es erstarrt in einer Kältemischung bei — 16° noch nicht, sondern wird blos dickflüssig. Aus wässeriger Lösung scheidet es sich durch Zusatz von kohlensaurem Kali sofort von der Oberfläche ab, welches Verfahren auch zu seiner Gewinnung aus wässerigen Flüssigkeiten benutzt werden kann.

Das Calciumsalz der Oxysäure wurde mit Kalkhydrat auf gleiche Weise wie das Baryumsalz dargestellt; es ist aber gänzlich gummiartig, amorph, trocknet schwierig im Exsikkator aus und löst sich ebenfalls leicht in Wasser und Alkohol.

Zur Calciumbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes lieferten

0,3224 = 0,1326 Ca SO^4 = 12,1 % Ca

Gefunden.	Berechnet.
12,1 %	12,12 %

Die Formel ist also $\begin{matrix} C^7H^{13}O^3 \\ C^7H^{13}O^3 \end{matrix} \rangle$ Ca

[1] Berl. Ber. XIII, 985 wurde dieser Lacton von Herrn Prof. Fittig bereits als von mir neu dargestellt annoncirt. Dasselbe könnte der Formel nach ein Homologes des von Bredt bei der trocknen Destillation der Terebinsäure erhaltenen Lacton's sein (Siedep. 207°), welcher Annahme jedoch der niedrigere Siedepunkt 202-204° widerspricht,

Silbersalz der Oxyheptylsäure.

Zu seiner Darstellung wurde das Baryumsalz in Wasser gelöst, die Lösung auf dem Dampfbade erhitzt, Lösung von salpetersaurem Silber zugesetzt, rasch abfiltrirt und kühl gestellt. Beim Erkalten schied sich das Silbersalz in langen, glänzenden Nadeln ab. Dieselben wurden abgepresst, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nochmals umkrystallisirt. Nachdem über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet worden war, wurde eine Silberbestimmung und eine Elementaranalyse ausgeführt.

Es gab

0,2119 Silbersalz = 0,0899 Ag = 42,46 % Ag
0,2613 Silbersalz = 0,3061 CO^2 = 32,98 % C und
0,1296 H^2O = 5,52 % H

Silberbestimmung.

Berechnet.	Gefunden.
42,69 % Ag	42,46 % Ag

Elementaranalyse.

Berechnet.	Gefunden.
C 33,2	32,98
H 5,13	5,52

Zinksalz der Oxyheptylsäure.

3 Gramm Baryumsalz wurden in kalter, wässeriger Lösung genau mit schwefelsaurem Zink gefällt, nach dem Absetzen filtrirt und auf dem Dampfbade vorsichtig eingedampft; es schieden sich schon nach kurzer Zeit ziemliche Quantitäten von Flocken basischen Salzes ab, wesshalb abfiltrirt und in den Exsikkator über Schwefelsäure gebracht wurde. Nach dem Verdunsten hinterblieb

eine gummiartige Masse, aus welcher selbst nach Auflösen in absolutem Alkohol und freiwilligem Verdunsten des Letzteren keine Krystalle erhalten werden konnten.

Bei dem Versuch, aus dem in Wasser gelöstem Lacton durch Kochen mit kohlensaurem Zink am Rückflusskühler das Zinksalz der Oxysäure zu erhalten, wurden selbst nach längerem Einwirken nur ganz geringe Mengen erhalten, was wohl leicht zu erklären ist, da das Zinksalz sich schon unter 100^0 zu zersetzen anfängt und basisches Salz abscheidet.

Um zu ermitteln, ob die Oxyheptylsäure $C^7 H^{14} 0^3$ im freien Zustande existiren könne, wurde die Lösung des Baryumsalzes in der Kälte genau mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirt und mit kohlensaurem Kali versetzt; es schieden sich sofort neutrale Oeltropfen ab, welche abgehoben wurden. Die Flüssigkeit wurde mit Aether geschüttelt, dieser abdestillirt und das gesammte Oel nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali destillirt. Es siedete bei 202^0—204^0 und reagirte vor dem Trocknen nicht sauer, ist also Lacton und nicht die Oxysäure. Eine kleine Menge Lacton wurde mit der theoretischen Menge Wasser gemischt und 4 Wochen bei Seite gestellt. Es hatten sich aus der klaren Lösung weder Krystalle abgeschieden, noch reagirte die Flüssigkeit sauer; es hatte sich also keine Oxysäure gebildet, das Lacton war unverändert.

Oxydation des Lacton's.

3 Gramm Lacton wurden in einem Kölbchen mit verdünnter Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 1 Theil Wasser) übergossen und am Rückflusskühler gelinde erwärmt; bald beginnt eine heftige Reaktion, wesshalb man die Flamme entfernt und erst

wieder anwendet, wenn die Flüssigkeit nicht mehr siedet. Man erwärmt nun, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten, verdünnt mit Wasser und erhitzt einige Zeit in einem Becherglas unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, worauf man mehrmals mit Wasser zur Trockne verdampft, um alle Salpetersäure zu entfernen. Der Rückstand wird nun in etwas heissem Wasser gelöst. Nach 24 Stunden hatten sich Krystalle abgeschieden, welche in wässeriger Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak einen weissen Niederschlag gaben, der nach Zusatz von Essigsäure und Kochen nicht verschwand. Es war also Oxalsäure vorhanden. Um zu ermitteln, ob noch weitere Säuren, vielleicht Bernsteinsäure, gebildet waren, wurde das gesammte Oxydationsprodukt einige Zeit mit kohlensaurem Kalk und viel Wasser gekocht bis zur neutralen Reaktion, filtrirt und eingeengt. Es schieden sich selbst im Eisschrank keine Krystalle ab, wesshalb die Lösung zur Trockne verdampft wurde. Es hinterblieb eine kleine Menge eines amorphen Kalksalzes, welches sich äusserst leicht und vollkommen klar in kaltem Wasser löste und mit Eisenchlorid keine Fällung gab. Bernsteinsäure war also nicht gebildet worden.

Das schon oben erwähnte, bei der Reindarstellung des Lactones aus dem Destillat der Terpenylsäure erhaltene, in Wasser unlösliche braune Oel wurde noch mehrmals mit Wasser gewaschen, mit kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt. Es siedete sehr unregelmässig und zwar über dem Siedepunkte des Lactons. Es wurde desshalb die gesammte Menge mit in der Hitze gesättigtem Barytwasser am Rückflusskühler zwei Tage lang gekocht. Nach dem Erkalten wurden durch Ausschütteln der Flüssigkeit

mit Aether wieder 2 Gr. eines Oeles (6 Gr. waren angewendet worden) zurückerhalten, welches nach dem Trocknen sehr unregelmässig, von 220° ab bis über 300° siedete.

In die obige, durch Erwärmen von dem Aether befreite alkalische heisse Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet, bis alles überschüssige Barythydrat gefällt war, abfiltrirt, die dunkelgelbe Lösung mit etwas Thierkohle entfärbt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine ziemlich beträchtliche Menge Bariumsalz; als dasselbe in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert wurde, trübte sich die ganze Flüssigkeit sofort milchig und an der Oberfläche schieden sich Oeltropfen ab. Durch Ausschütteln mit Aether wurde ein Lacton von der Formel $C^7H^{12}O^2$ erhalten, welches nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali constant bei 210°—212° siedete (Quecksilber ganz in Dampf), sich im Gegensatz zu dem eben beschriebenen Lacton nicht oder nur äusserst wenig in Wasser löst, sondern auf demselben schwimmt und in der Kältemischung bei —16° nicht erstarrt. Das Baryumsalz der Oxysäure ist amorph und konnte aus Alkohol nicht krystallisirt werden.

0,4109 gaben 0,3043 Ba SO^4 = 0,1307 Ba = 31,81 %.

Barymbestimmung.

Berechnet.	Gefunden.
32,084 % Ba	31,81 % Ba

Die Formel des Baryumsalzes ist also

$$\left.\begin{matrix} C^7H^{13}O^3 \\ C^7H^{13}O^3 \end{matrix}\right\rangle Ba,$$

wonach dem Lacton die Formel $C^7H^{12}O^2$ zukommt.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Versetzen der Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber als flockiger weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen

zwar löst, aber unter bedeutender Reduction. Nach dem Filtriren schieden sich beim Erkalten keine Krystalle, sondern wieder Flocken ab. Es scheint dieses Lacton seinem Siedepunkt nach das wirkliche Homologe des Bredt'schen Lactons zu sein.

Teracrylsäure.

Das, wie oben beschrieben, erhaltene teracrylsaure Calcium wurde zur Abscheidung der Säure in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure (gleiche Theile rauchende Salzsäure und Wasser) versetzt und in den Eisschrank gestellt. Der klar abgeschiedene Theil der Säure wurde abgehoben und der noch in Lösung befindliche Theil mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene Teracrylsäure stellt eine dickliche ölige Elüssigkeit dar, löst sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Etwas von der Säure wurde über Chlorcalcium einige Tage lang getrocknet und destillirt. Die ganze Menge ging constant bei $217^0 — 218^0$ über[1] (Quecksilber ganz in Dampf). Die übergegangene Säure wurde wieder in das Calciumsalz zurückverwandelt und die Lösung mit Aether geschüttelt. Derselbe nahm nichts auf, es hatte sich also beim Destilliren der Säure kein Lacton gebildet. Beim Conzentriren der Salzlösung schieden sich in der Hitze bedeutende Quantitäten krystallinisch ab, welche Krystalle sich beim Erkalten fast vollkommen wieder lösten. Die Teracrylsäure scheint also durch das Destilliren ganz oder theilweise in eine Isomere umgewandelt worden zu sein, ähnlich wie unter gleichen Umständen die Angelicasäure in die isomere Tiglinsäure umgewandelt wird. Es wurde desshalb zu den nächsten Versuchen von der nicht destillirten Säure verwendet.

[1] Vergl. Krafft, Berl. Ber. X, 522.

1 Gramm Säure wurde nochmals in einem Kölbchen am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht, dann überschüssiges kohlensaures Kali und Wasser zugesetzt. Es schieden sich keine Oeltropfen ab, hingegen liess sich das oben schon erwähnte, in der Hitze schwerlösliche Calciumsalz erhalten. Die Säure wird also durch einstündiges Erhitzen nicht in das Lacton umgewandelt, sondern scheint in eine Isomere übergegangen zu sein, wenigstens spricht dafür die Analyse des Calciumsalzes.

0,3216 Calciumsalz gaben 0,1489 Ca SO^4 = 0,0438 Ca = 13,64 %.

Calciumbestimmung.

Berechnet.	Gefunden.
13,60 % Ca	13,64 % Ca

Der Krystallwassergehalt dieses Salzes ist derselbe wie bei dem normalen Salz = 5 Mol, welches auch Krafft schon fand.

Das Calciumsalz der Teracrylsäure ist nicht sehr beständig, denn beim Kochen einer ganz neutralen Lösung stellte sich bald schwach saure Reaction ein und aus der Flüssigkeit konnte mit Aether eine geringe Menge Säure ausgeschüttelt werden.

Aethylaether des Teracrylsäure.

2 Gr. Teracrylsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst, in Eis gestellt und getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, bis keine Salzsäure-Dämpfe mehr entwichen, hierauf in Wasser gegossen, der Aether abgehoben, mit Natroncarbonatlösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Destilliren ging fast die ganze Menge bei 189°—191° über (Quecksilber ganz

in Dampf). Der Aether ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm obstartigem Geruch.

Bei der Elementaranalyse gaben

0,2156 = 0,5448 CO^2 = 0,1486 C = 68,95 % und 0,2025 H^2O = 0,0225 H = 10,44 %

Berechnet.	Gefunden.
69,23 % C	68,95 % C
10,25 % H	10,44 % H

Bromwasserstoffprodukt der Teracrylsäure.

2 Gr. der nicht destillirten Teracrylsäure wurden in einem mit gläsernem Stöpsel versehenen Cylinderglas mit dem gleichen Volumen bei 0° gesättigter, stark rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt. Es löste sich unter schwachem Erwärmen die Säure darin zu einer klaren Flüssigkeit, welche bald eine rothbraune Farbe annahm. Nach mehrtägigem Stehen, theils im Eisschrank, theils im Exsikkator, hatte sich nichts Festes abgeschieden und die Flüssigkeit war klar geblieben. Als dieselbe in Wasser gegossen wurde, schieden sich im ersten Augenblicke Oeltropfen ab; dieselben lösten sich aber gleich wieder zu einer fast farblosen, klaren Flüssigkeit, welche mit kohlensaurem Kali stark übersättigt, an der Oberfläche Oeltropfen abschied, welche sich als Lacton erwiesen. Letzteres hatte sich also aus der Teracrylsäure durch Behandeln mit Bromwasserstoff und Wasser gebildet. Die ganze Flüssigkeit wurde nun mit Aether geschüttelt und nach Verdunsten desselben das Lacton über kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt, wobei 1,7 Gr. eines bei 202°—204° siedenden Lactones, also fast die theoretische Menge erhalten wurden.

Bromprodukt der Teracrylsäure.

2 Gr. der nicht destillirten Säure wurden in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst, darauf die berechnete Menge in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom allmählig zugetröpfelt und zwar während das Kölbchen mit der Flüssigkeit in Eis stand. Nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden in gut verschlossenem Kölbchen an einem kühlen Ort gestanden hatte, liess man den Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunsten; es hatten sich selbst im Eisschrank keine Krystalle abgeschieden.

Es wurde nun obiger Versuch wiederholt, mit der Abänderung, dass die Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff und die des Broms in Schwefelkohlenstoff concentrirter genommen wurden; auch liess man das Gemisch nicht an der Luft, sondern im Exsikkator verdunsten. Es schieden sich auch hier keine Krystalle ab. Ich beobachtete, dass sich bei beiden Versuchen trotz sehr vorsichtiger Operation und Anwendung niederer Temperatu, ziemlich viel Bromwasserstoff entwickelte.

Die beiden, bei obigen zwei Versuchen erhaltenen syrupösen Flüssigkeiten wurden nun längere Zeit unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht, aber auch hier konnten keine Krystalle erhalten werden. Bei der Brombestimmung ergaben 0,2681 = 0,2486 Ag. Br. = 0,1058 Br. = 39,47%

Berechnet für Dibromid der Formel $C^7H^{12}B^2O^2$

Berechnet.	Gefunden.
70,17 % Br	39,47 % Br

Ein einfach gebromtes Lacton musste der Berechnung nach 38,64 % Brom enthalten. Da sich, wie oben bemerkt, bei der Operation viel Bromwasserstoff entwickelte, so

vermuthete ich, auch gestützt auf die Brombestimmung, dass ich ein gebromtes Lacton unter den Händen habe. Die ganze Menge meines Produktes wurde desshalb jetzt mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali im Ueberschuss geschüttelt; es setzte sich der weitaus grösste Theil als indifferenter Körper zu Boden und nur sehr wenig Kohlensäure entwickelte sich, wahrscheinlich durch etwas noch vorhandenen Bromwasserstoff. Der indifferente Körper wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des letzteren der Versuch gemacht, ob sich die Flüssigkeit destilliren lasse; das Resultat fiel negativ aus, indem sich reichlich Bromwasserstoff entwickelte unter Schwärzung und Zersetzung des Körpers.

Von letzterem wurde nun eine gewogene Menge im Exsikkator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und eine Brombestimmung ausgeführt.

0,1915 ergaben 0,1741 Ag Br = 0,0741 Br = 38,71 %
Berechnet für $C^7H^{11}BrO^2$

Berechnet.	Gefunden.
38,64 %	38,71 %

Der Körper ist also ein gebromtes Lacton von der Zusammensetzung $C^7 H^{11} Br O^2$. Dasselbe ist viel schwerer als Wasser.

Der mir verbliebene Rest desselben wurde längere Zeit mit überschüssigem Barytwasser am Rückflusskühler gekocht, dann heiss Kohlensäure eingeleitet, vom kohlensauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat, enthaltend organisches Baryumsalz und Brombaryum, zur Trockne verdampft.

Um zu ermitteln, ob sich bei obiger Operation das Baryumsalz einer Dioxysäure $C^7 H^{14} O^4$ gebildet hatte und ob etwa beim Ansäuern ein Oxylacton $C^7 H^{12} O^3$ abgeschieden würde, wurde eine Trennung des Salzes der

Oxysäure von beigemengtem Brombaryum mittelst absolutem Alkohol versucht; da sich beide Salze leicht darin lösten, so war die Trennung nicht auszuführen. Es wurde nun das Gemenge wieder in wenig Wasser gelöst, überschüssiges salpetersauses Silber zugesetzt, der entstandene weisse Niederschlag abgepresst und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Untersuchung ergab, dass der Niederschlag bloss Bromsilber und salpetersaures Baryum enthielt. Das eigentliche Silbersalz ist also leicht löslich und befand sich in der dicken Mutterlauge. Da dieselbe beim Eindampfen forwährend viel reduzirtes Silber abschied, sich also stark zersetzte, säuerte ich mit verdünnter Salpetersäre an und schüttelte 6 mal tüchtig mit Aether aus. Es blieben nach dem Verdunsten des Aethers ölige Tropfen, welche sich in Wasser lösten, aber durch kohlensaures Kali wieder abgeschieden wurden. Da die Menge zur Untersuchung zu gering war, so soll der Versuch mit grösseren Mengen wiederholt und ermittelt werden, ob das oben beschriebene gebromte Lacton durch Kochen mit Barytwasser das Salz einer Dioxysäure gibt.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Die bei obiger Arbeit erzielten Resultate lassen sich in Folgendem kurz zusammenfassen:

Bei der trocknen Destillation der Terpenylsäure entsteht:

1) die von Krafft schon entdeckte Teracrylsäure;

$C^7H^{12}O^2$ Siedepunkt 217-218° C.

2) ein in Wasser lösliches Lacton;

$C^7H^{12}O^2$ Siedepunkt 202-204° C.

3) ein in Wasser unlösliches Lacton;

$C^7H^{12}O^2$ Siedepunkt 210-212° C.

4) ein indifferentes, unregelmässig siedendes, nicht näher untersuchtes Oel;

5) eine in Wasser lösliche, nicht näher untersuchte, schmierige Säure.

Die Teracrylsäure geht durch Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure und Wasser in ein Lacton $C^7 H^{12} O^2$,[1] Siedep. 203-204°, über.

Durch Einwirkung von Brom auf Teracrylsäure entsteht ein einfach gebromtes Lacton $C^7 H^{11} Br O^2$ und nicht ein Bromadditionsprodukt der Säure.

[1] Ob dieses Lacton identisch ist mit dem oben beschriebenen bei 202°-204° siedenden Lacton möchte ich noch nicht als entschieden hinstellen.

Strassburg, Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz.